

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313611

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

C01B 31/12

(21)Application number : 11-117967

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 26.04.1999

(72)Inventor : YOSHINO YOSHIO
OISHI KIMIHISA

(54) ACTIVE CARBON AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain adsorption performances favorable for use in a vapor discharge controller for adsorbing gasoline vapor and excellent mechanical strength and abrasion resistance by providing an active carbon with adsorptivity of a specific value or above of butane working capacity and regulating the wear rate to a specific value or below.

SOLUTION: This active carbon has ≥ 12 g/100 cm³ butane working capacity and $\leq 1.5\%$ wear rate. The active carbon preferably has $\geq 1,500$ m²/g surface area, 20-40 Å average pore diameter, 50-95 JIS hardness, $\leq 10\%$ ignition residue and 0.2 to ≥ 0.5 g/cm³ bulk density. The method for producing the active carbon is not especially limited; however, a polyhydric alcohol (e.g. glycerol) in an amount of 1-30 wt.% based on a dried solid material and expressed in terms of mixing ratio to the carbonaceous raw material is added at the time of kneading when mixing and kneading the carbonaceous raw material (e.g. wood flour) with a chemical activator (e.g. zinc chloride), then granulating, molding, heating and baking the resultant kneaded mixture to 500-700° C and thereby producing the active carbon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-313611
(P2000-313611A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

(51) Int.Cl.
C 0 1 B 31/12

識別記号

F I
C 0 1 B 31/12

キーワード(参考)
4 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-117967

(22) 出願日 平成11年4月26日 (1999.4.26)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 吉野 良雄

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 大石 公寿

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎事業所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

Fターム(参考) 4G046 HA01 HA02 HA05 HA07 HB05
HB06 HC03 HC04 HC05 HC14

(54) 【発明の名称】 活性炭及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガソリン蒸気を吸着するための蒸気排出制御装置(キャニスター)用として好ましい吸着性能(BW C13.5g/100cm³以上)と、機械的強度ならびに耐磨耗性に優れた活性炭を安価に製造する方法を得る。

【解決手段】 プタンワーキングキャパシティーが12g/100cm³以上の吸着能を有し、磨耗率が1.5%以下である活性炭。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブタンワーキングキャパシティーが $12\text{ g}/100\text{ cm}^3$ 以上の吸着能を有し、磨耗率が1.5%以下である活性炭。

【請求項2】 表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、磨耗率が1.5%以下である活性炭。

【請求項3】 平均細孔径が $20\sim40\text{ \AA}$ 、磨耗率が1.5%以下である活性炭。

【請求項4】 JIS硬さが50～95である請求項1～3のいずれかに記載の活性炭。

【請求項5】 JIS強熱残分が10%以下である請求項1～4のいずれかに記載の活性炭。

【請求項6】 嵩密度が $0.2\sim0.5\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である請求項1～5のいずれかに記載の活性炭。

【請求項7】 炭素質原料と薬品賦活剤とを混合し、混練し、造粒成型し、 $500\sim700^\circ\text{C}$ まで加熱して焼成する事により活性炭を製造するに際し、混練時に多価アルコールを添加し、 150°C で1時間保持した際の乾燥減量が10%以下となるように調整する事を特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

【請求項8】 造粒成型後、焼成前に約1～2時間転動する事を特徴とする請求項7記載の活性炭の製造方法。

【請求項9】 多価アルコールの添加量が炭素質原料100重量部に対し1～10重量部であることを特徴とする請求項7又は8記載の活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性炭及びその製造方法に関するものである。特に、粒状あるいは適当な形状に成型された薬品賦活成型活性炭、更に詳しくは、対磨耗性に優れた、高強度、高性能な薬品賦活成型炭およびその安価な製造方法に関する。このように対磨耗性、高強度、高性能な本発明による成型活性炭は、各種ガス吸着や触媒工程における担体としての利用に適している。

【0002】

【従来の技術】成型活性炭は主としてガス及び溶剤蒸気の回収・除去システム、あるいは、多種類の液体処理用のカラム内で使用される。このような用途に適合するためには、活性炭は吸着能力と供に連続使用による磨耗に耐えうる十分な機械的強度を有していなくてはならない。一般に、成型活性炭の強度は、その原料の強度と強い相関がある。薬品賦活活性炭の原料は、薬品の脱水作用が十分に発揮できるような木質などの軟らかい炭素物質が一般的である。従って、軟らかい炭素物質を原料とする薬品賦活成型炭は、一般に機械的な強度が弱く密度も小さい。また、ガソリン蒸気の除去に代表されるガス吸着用炭素は、限られた容積空間で高吸着性能を発揮するために高密度である必要がある。しかし、一般に大きな吸着性能を持たせると、機械的強度や密度が低下す

る。この吸着性能と強度・密度の二律背反関係は、ガス賦活型活性炭と薬品賦活型活性炭とで比較するとガス賦活成型活性炭よりも薬品賦活成型活性炭のほうがより深刻である。

【0003】薬品賦活成型活性炭の機械的強度や密度が小さいという問題を解決するために、いくつかのアプローチがなされてきたが、高吸着性能で同時に高強度および耐磨耗性に優れ、高密度の薬品賦活成型炭は得られていない。米国特許5162286号明細書において、マクドゥウォール(MacDowall)は、リン酸に賦活される原料物質として、ナッツの殻、果物の種などの天然素材でバインダー成分を多量に含む炭素原料を用いる事で、高吸着性能(ブタンワーキングキャパシティー:以下BWCと略す)が優れ高密度な活性炭を得る方法を開示している。しかし、上記の特許明細書には、機械的強度や耐磨耗性の記載はなく、これらの特性を向上させる手段も開示されていない。マクドゥウォールが賦活される原料からアプローチしたのに対し、米国特許5204310号明細書(日本特許2618581号公報)において、トールは薬品賦活剤とセルロース原料を加熱混合する際の可塑性を制御することでBWCと密度が増大すると述べている。しかし、この特許にも機械的強度や耐磨耗性の記載はなく、また機械的強度や耐磨耗性を向上させる手段も開示されていない。

【0004】一方、成型炭の機械的強度と耐磨耗性を向上させる技術が、日本特許1893707号公報や米国特許5863858号明細書(特開平9-249409号公報)や米国特許5736481号明細書(特開平10-203811号公報)などに開示されている。これらは、木質系活性炭を粉碎後にバインダーを添加し造粒成型し、焼成する技術である。この方法では、機械的強度や耐磨耗性や密度は増加するが、バインダーが活性炭の細孔を潰してしまうためBWCの充分に高いものは得られず、キャニスター用として好ましい範囲であるBWC $13.5\text{ g}/100\text{ cm}^3$ 以上は達成できなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ガソリン蒸気を吸着するための蒸気排出制御装置(キャニスター)用として好ましい吸着性能(BWC $13.5\text{ g}/100\text{ cm}^3$ 以上)と、機械的強度ならびに耐磨耗性に優れた活性炭、並びにそのような活性炭を安価に製造する方法を開発することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は以上のような実状に鑑み、薬品賦活法による成型活性炭の製造方法において、高い吸着性能と機械的な強度ならびに耐磨耗性に優れた製品を工業的に有利な方法で得る為に、鋭意検討をした。その結果、セルロース質原料と賦活性薬品との混合物を加熱混練する際に、多価アルコールを添加し、 150°C で1時間保持した際の乾燥減量が10重量

10

20

30

40

50

%以下になるように可塑性を調整すると、成型性が著しく改善される事を見いだした。この方法で得られた成型物は、表面が平滑で緻密な造粒物となっているが、これを更に転動すると密度の向上のみならず、成型物を切断する際に生じた $1\mu\text{m}$ 以上のマクロ孔も軽減される。このような転動による密度向上及びマクロ孔軽減の効果は公知であるが、上記に示すような特定の可塑性に調整された造粒物は、転動の際に粒同士の付着がないため長時間の処理が可能となり、転動効果も大きくなったと考えられる。このようにして得られた成型転動物を適切な条件で焼成することで、以下に説明する、優れた性能を有する活性炭を得るに至った。

【0007】すなわち本発明は、(1) ブタンワーキングキャパシティーが $12\text{g}/100\text{cm}^3$ 以上の吸着能を有し、磨耗率が1.5%以下である活性炭、(2)

表面積が $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、磨耗率が1.5%以下である活性炭、(3) 平均細孔径が $20\sim40\text{\AA}$ 、磨耗率が1.5%以下である活性炭、(4) JIS硬さが $50\sim95$ である上記(1)～(3)のいずれかに記載の活性炭、(5) JIS強熱残分が10%以下である上記(1)～(4)のいずれかに記載の活性炭、

(6) 嵩密度が $0.2\sim0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上である上記(1)～(5)のいずれかに記載の活性炭、(7)

炭素質原料と薬品賦活剤とを混合し、混練し、造粒成型し、 $500\sim700^\circ\text{C}$ まで加熱して焼成する事により活性炭を製造するに際し、混練時に多価アルコールを添加し、 150°C で1時間保持した際の乾燥減量が10%以下となるように調整する事を特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の活性炭の製造方法、(8) 造粒成型後、焼成前に約1～2時間転動する事を特徴とする上記(7)記載の活性炭の製造方法、(9) 多価アルコールの添加量が炭素質原料100重量部に対し1～10重量部であることを特徴とする上記(7)又は(8)記載の活性炭の製造方法、に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の活性炭は、ブタンワーキングキャパシティーが $12\text{g}/100\text{cm}^3$ 以上の吸着能を有するものである。好ましくは $12\sim18\text{g}/100\text{cm}^3$ 以下の吸着能を有するものである。さらに好ましくは $14\sim18\text{g}/100\text{cm}^3$ 以下である。ここでブタンワーキングキャパシティーは、ASTMD2854により測定されるものである。

【0009】BWCは、活性炭 100cm^3 当たりのブタン吸着量の指標であり、活性炭 100g 当たりのブタン吸着量($\text{g}/100\text{g}$) \times 嵩密度(g/cm^3)とも表せる。このように表してみると、BWCを増やすには重量あたりのブタン吸着量を増やすと同時に、嵩密度を高くする必要があるのが分かる。BWCは、高いほど好ましい訳であるが、賦活反応を進め重量当たりのブタン

吸着量を増加させても、それに伴い嵩密度が低下してしまうため、従来存在した活性炭では $12\text{g}/100\text{cm}^3$ 以上の発現は困難であった。本発明は、後述する方法によって反応を進めながらも嵩密度を維持する事で、BWCで $14\text{g}/100\text{cm}^3$ 以上もの活性炭を得るに至った。

【0010】本発明の製造方法では、BWCが $18\text{g}/100\text{cm}^3$ を超えるものも可能であるが、そのような高吸着性能を指向すると吸着性能と並んで重要な性能である機械的強度や耐磨耗率が低下するため、キャニスター用途では $18\text{g}/100\text{cm}^3$ 以下とするのが好適である。

【0011】本発明の活性炭においては、磨耗率が1.5重量%以下である。好ましくは1.0重量%以下である。磨耗率はペイントコンディショナー法により測定されたものである。ペイントコンディショナー法とは、後述する実施例に記載する方法である。磨耗率は低いほど好ましいが、細孔を作る反応を進めれば必然的に増加してゆく。従って、BWCを考慮しながら磨耗率を低くする必要がある。また、磨耗率は粒子表面の平滑さに著しく影響されるため、ボールの衝撃で測定される機械的強度が高くても磨耗率が必ずしも低くはならない。例えば、通常の市販品は、機械的強度(硬さJISK-1474)が $60\sim90$ 程度で、ペイントコンディショナー法による磨耗率は30重量%から2重量%程度である。これに対し、本発明の活性炭の磨耗率は、市販品の最低値より低く、0.5重量%以下と、従来存在しなかった低磨耗率のものである。

【0012】本発明では、表面積は $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以上とするのが好適である。ブタン吸着する細孔が増加すると表面積が高くなり、本発明では $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $1800\text{m}^2/\text{g}$ 以上とする。前述したように、高い吸着能と機械的強度や低い磨耗率は従来、二律背反であった。これは、高い吸着能を有する高表面積と高い機械的強度や低い磨耗率とを両立した活性炭を得ることもできなかったことを意味する。本発明では、平均細孔径は $20\sim40\text{\AA}$ である。特に好ましくは $25\sim35\text{\AA}$ である。平均細孔径がこの範囲にあることは、ブタン吸着に寄与する細孔が極めて多いことを表し、上記の低い磨耗率と共にこのように高いブタン吸着を示す小さな細孔径を有する活性炭は、従来は存在しなかったものである。本発明の活性炭はさらに、JIS硬さは $50\sim95$ 、特に好ましくは $80\sim92$ である。50未満だとキャニスターに充填した際に粉化が問題となる。一方、95を超えるとBWCが低下する。また、嵩密度は $0.2\sim0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、特に好ましくは $0.25\sim0.35\text{g}/\text{cm}^3$ である。 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 未満だとキャニスターに充填した際に粉化が問題となり、一方、 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ を超えるとBWCが低下する。以上説明した本発明の活性炭の製造方法は特に限定され

ないが、例えば以下に説明する本発明の製造方法により炭素質原料を薬品賦活して得ることができる。炭素質原料としては、薬品賦活しうる炭素質原料であれば特に限定はされない。例えば、堅木や軟木およびそれらの屑、トウモロコシの穂、コーヒー豆、米のもみ、果物の種、果実の殻などの植物や、糖蜜やリグニンなどの残滓や、石炭、タール、ピッチ、アスファルト、石油残留物などが挙げられる。これらの中で原料中に含まれる水分を容易に脱水しやすい木粉などのセルロース質原料が好ましい。セルロース質原料は、特に高吸着性能を発現するため好適である。原料の大きさは、原料由来の $1\mu\text{m}$ 以上のマクロ孔を減少させ、高吸着性能を発現させる目的と、成型時の緻密化を促進させる目的から、平均粒子径が 5mm 以下が好ましく、より好ましくは 3mm 以下が好ましい。

【0013】次に、本発明で使用する薬品賦活剤は、賦活活性を有する薬品で有れば特に限定はされない。従って、薬品賦活法で一般に使用される、塩化亜鉛、塩化カルシウム、苛性ソーダまたはリン酸などが適しており、特に塩化亜鉛やリン酸が、得られる活性炭の物性が優れているため好ましい。これら薬品賦活剤の濃度や使用量は、薬品の種類や炭素質原料の量などに応じて適宜選択される。例えばリン酸の場合は、オルトリン酸基準で $40\sim 85$ 重量%、好ましくは $50\sim 75$ 重量%で、原料との混合比率は乾燥固形物重量比で（リン酸）／（炭素質原料）＝ $2/1\sim 1/1$ 程度が好ましい。

【0014】上記の炭素質原料と薬品賦活剤とを混合し、この混合物を混練することにより炭素質原料に薬品賦活剤を含浸させる。この混練は、一般に機械的な混合・混練能力を持つ装置、例えばニーダーが用いられる。混練の条件は、温度が室温から 200°C 、特に好ましくは $100^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ で、時間が 10 分間～ 8 時間、好ましくは 1.5 時間～ 4 時間がよい。以上を都合上、初期混練と称する。この初期混練の目的は、炭素質原料と薬品賦活剤とを混練する事で、原料中の結晶水を脱水しながら初期炭化と薬品の含浸を進行させ、焼成での活性化に適した活性化母体を作成する事にある。ただし、この過程で造粒に適した可塑性は失われてしまう。そこで、次工程の造粒に適した可塑性を発現する目的で、多価アルコールを添加し、適切な可塑性になるまで加熱混練を続ける。この混練を終期混練と称することにする。この終期混練の条件は、温度が室温から 200°C 、好ましくは $100^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ で、時間が 30 分間以内、好ましくは 5 分から 15 分間がよい。このような混練で得られた酸炭化物は、通常バサバサの粉体である。

【0015】本発明においては、終期混練で特定の添加剤すなわち多価アルコールを加え、特定の可塑性（ 150°C で 1 時間保持した際の乾燥減量が 10 重量%以下）に制御することを要件とする。用いる事でできる多価アルコールとしては、 2 価以上のアルコール、例えばグリセ

ロール、ペンタエリストール、ヒナコロール、 $1,4$ ブタンジオール、 2 -ヒドロキシメチル- $1,4$ -ブタンジオール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。これらのうち、特にポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、中でもとりわけグリセリンが好ましい。

【0016】多価アルコールの使用量は、炭素質原料との混合割合で乾燥固形物に対して、 $1\sim 30$ 重量%、好ましくは $3\sim 10$ 重量%である。余り少なすぎると得られる活性炭の耐磨耗効果が十分に発揮されず、余り多すぎると粒同士が付着して、造粒工程や活性化（焼成）工程で悪影響を及ぼす。これら多価アルコールの添加により本発明の効果の一つである耐磨耗性の向上が達成される原因は未だ明らかではないが、何らかの理由により、得られる活性炭の表面が非常に平滑になるため、耐磨耗性に優れた粉化しにくいものになっていると考えられる。

【0017】続いて、本発明の残りの要件の「 150°C で 1 時間保持した際の乾燥減量が 10 重量%以下になるように調整する」について説明する。本発明者は、鋭意検討の結果、薬品賦活法において、賦活剤と炭素質原料を共存させる場合に、 150°C で揮発する成分量を最適な量に調整すると得られる活性炭の強度と容積当たりの吸着性能が向上するのを見いだした。この効果は、成型造粒により成型活性炭とする場合に特に顕著となる。 150°C で揮発する成分の量が 10 重量%を超える場合、焼成工程で 150°C で揮発する成分が飛び気孔を生じ、賦活反応に寄与せず、粒子内での被賦活剤の結合を阻害するため、製品の強度や嵩密度が低下する。嵩密度が低下するに伴い容積当たりの吸着量も低下する。従って、 150°C での乾燥減量を 10 重量%以下になるように加熱混練を行うことが必要である。一方、 150°C での揮発分が 1% 未満の場合には、成型性が低下し造粒物を得るのが困難となる場合がある。そして特に、乾燥減量を 1 重量%以上 10 重量%以下、より好ましくは 1 重量%以上 8 重量%以下にすると、造粒成型した後の転動時間が延長でき、嵩密度の向上と造粒時に切断によって生じた $1\mu\text{m}$ 以上のマクロ孔の減少する効果が更に大きくなることを本発明者らは見いだした。

【0018】なお、炭素質原料と薬品賦活剤の他に、必要に応じてバインダーなどを加えることもできる。バインダーとしてはリグニンスルホン酸ナトリウムや樹脂などの有機系バインダー、ベントナイト、ピッチなどの無機系バインダーといった従来公知のものを用いることができる。

【0019】成型に用いる装置は特に限定されず、通常押し出し成型機、あるいはプレス成型機が一般的である。例えば、 $50^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ に加熱しながら成型する方法、あるいは酸炭化物を常温まで冷却した後に常温で

成型する方法などが用いられる。本発明では特に加熱する必要もないので、常温で行えば十分である。得られる成型物の形状は、押し出し成型では0.5～10mmφ程度の円柱状、プレス成型では成型後、破碎して0.5～10mm程度の破碎状となる。

【0020】造粒成型して得られた造粒物は、嵩密度を向上させ、造粒時に切断によって生じた1μm以上のマクロ孔を減少させるために、転動させるのが望ましい。転動操作は例えばトロンメル、あるいは同種の転動を行える装置で、常温から100℃で1分以上2時間以内、好ましくは1時間以上2時間以内が良い。2時間以上は時間延長の効果はない。

【0021】上記の造粒物を焼成して活性炭とする。焼成方法は、一般には最高温度500～700℃まで昇温加熱する事によって行われる。トンネル炉、ロータリーキルン等、ガス雰囲気制御でき、加熱処理を行える設備を用いることができる。ただし、活性炭の吸着性能を向上させるためには、特開平6-127912号に記載の二段加熱方法を採用するのが望ましい。

【0022】焼成後、常法により焼成物を温水で懸濁洗浄することにより賦活に使用した薬品を除去してから乾燥する。懸濁洗浄は、常温～100℃で、焼成物を水と懸濁させ、5分～12分間好ましくは20～40分間放置した後濾過分離する。この操作を、濾過液から賦活薬品が検出できなくなるまで繰り返す。また乾燥は、500℃以下、好ましくは100～150℃で行うのが一般的である。

【0023】(実施例)以下、この発明の実施例を説明する。なお、例中に記載した測定値は以下の方法で測定したものである。ブタンワーキングキャパシティ(BWC)と嵩密度は、ASTM D 2854の方法に従って測定される。硬さと強熱残分は、日本工業規格(JIS) K-1474の方法に従って測定される。平均細孔径は、表面積を細孔容積で除して算出される。表面積の測定は、吸着剤として窒素を使用した物理吸着のブルナウア・エミット・テラー(Brunauer-Emmett-Teller, BET)モデルにより、0.05～0.15の範囲の相対圧力で窒素吸着剤の等温線データに基づいて計算する。細孔容積の測定は、カルロエルバ社製「ソートマチック1800」を用い、約77Kで窒素に対して測定された吸着等温線データを克蘭ストン・インクレー(Cranston-Inkley)法で解析して300Å以下の細孔容積を対象とする。磨耗率は、以下に示すペイントコンディショナー試験法による磨耗率で表した。この測定方法は下記のとおりである。

【0024】(ペイントコンディショナー試験方法による磨耗率)

(1) 試料を縮分し、0.25mm網目を通過する微粉を取り除く。

(2) この試料を、1ml/分の供給速度でマイクロフ

ィーダーを用いて60ml分取する。

(3) これを150℃で3時間乾燥し、デシケーター中で放冷し精秤する。(Ag)

(4) 乾燥試料を140mlのマヨネーズ瓶(内径44mm、高さ95mm、肉厚3mmの硬質ガラスからなり、金属製の蓋を有する)に入れ、ペイントシェーカータイプの測定装置(レッドデビル社(米国)製 ペイントコンディショナー「5410-X3型」)に瓶を固定して、加速3Gで平均40Hz、1000万回上下方向に振動を加える。

【0025】(5) マヨネーズ瓶より、試料を0.25mmの篩の上に入れる。

(6) 篩の上から電気掃除機で1分間、微粉を吸引除去する。

(7) 篩上を150℃3時間乾燥し、デシケーター中で放冷して精秤する。(Bg)

(8) 以上のデータから粉化率を計算する。

粉化率(%) = $100 \times (A - B) / A$

【0026】(実施例1) 2.0mm以下の木屑乾燥品1.0kgと85重量%濃度のリン酸水溶液2.0kgをパッチ式ニーダーを使用し140℃で混練した。次に、リグニンスルホン酸ナトリウム水溶液150gと添加剤としてグリセリン50gを加えて140℃で15分間混練した。この混練物を150℃で1時間保持した際の乾燥減量(%)を表-1に示す。この混練物を直径2.5mmφのペレットのダイスを有するディスクペレッターで、押し出し造粒し、長さ3～5mm程度のペレットを得た。このペレットをトロンメルにて2時間転動を行った。転動後、ペレットを外熱式のロータリーキルンで、窒素と空気との混合ガスを通気して焼成するに当たり、酸素濃度0%で100℃から250℃まで12℃/分で昇温した。その後、酸素濃度を21%とし、250℃から350℃まで12℃/分で昇温した。この後、酸素濃度を4%にして、350℃から550℃まで12℃/分で昇温した。550℃に達した後に直ちに冷却した。この焼成品を定法に従って湯洗し、リン酸を除去した後乾燥した。得られた活性炭の物性を(表-1)に示した。

【0027】(実施例2) 転動時間を表-1に示すものとした以外は、実施例1と同一条件で活性炭を製造した。得られた活性炭の物性を(表-1)に示した。

【0028】(実施例3) 混練温度と転動時間を表-1に示すものとした以外は、実施例1と同一条件で活性炭を製造した。得られた活性炭の物性を(表-1)に示した。

【0029】(比較例1) 添加剤を加えない以外は、実施例1と同一条件で活性炭を製造した。この最終製品の物性を(表-1)に示した。

【0030】(比較例2、3) 混練温度と混練時間が異なる以外は、実施例1と同一条件で製造した。この最終

製品の物性を（表-1）に示した。

*【表1】

【0031】

*

表-1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
混練温度 (°C)	140	140	150	140	140	25
混練時間 (分)	120	120	120	120	60	1440
添加剤	グリセリン	グリセリン	グリセリン	なし	グリセリン	グリセリン
150°C乾燥減量(%)	6.4	6.4	3.0	6.4	20.4	36.8
転動時間 (分)	60	120	120	60	60	60
BWC (g/dl)	15	15.2	15.4	13.4	10.1	9.5
炭密度 (g/cm ³)	0.28	0.3	0.32	0.25	0.2	0.18
JIS硬さ	80	88	91	60	40	20
磨耗率 (%)	0.4	0.3	0.2	12	30	35
平均細孔径 (Å)	25	25	26	28	30	29
JIS強熱残分 (%)	4.3	4.1	4.8	4	3.9	4.7
表面積 (m ² /g)	2200	2300	2400	1850	1600	1600

【0032】混練時に多価アルコールを加えない比較例1では、実施例に比べて磨耗率が高くBWCは低い。150°Cでの乾燥減量が10重量%を超えている比較例2、比較例3では、磨耗率が高くBWCは低い。このように本発明により混練時に多価アルコールを添加し、150°Cで1時間保持した際の乾燥減量が10重量%以下となるように調整することにより、高いBWCと低い磨

耗率とを兼ね備えた活性炭を得られることがわかる。

【0033】

【発明の効果】本発明により、ガソリン蒸気を吸着するための蒸気排出制御装置（キャニスター）用として好ましい吸着性能（BWC13.5g/100cm³以上）と、機械的強度ならびに耐磨耗性に優れた活性炭を安価に製造することができる。

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A butane working capacity is 12g/100cm³. Activated carbon whose rate of wear it has the above adsorption capacity and is 1.5% or less.

[Claim 2] Activated carbon whose rate of wear surface area is 1.5% or less more than 1500m² / g.

[Claim 3] Activated carbon whose average pore size is 20-40A and whose rate of wear is 1.5% or less.

[Claim 4] Activated carbon according to claim 1 to 3 whose JIS hardness is 50-95.

[Claim 5] Activated carbon according to claim 1 to 4 whose JIS ignition residue is 10% or less.

[Claim 6] Bulk density is 0.2 - 0.5 g/cm³. Activated carbon according to claim 1 to 5 which it is above.

[Claim 7] A manufacture method of activated carbon according to claim 1 to 6 characterized by adjusting so that a loss on drying at the time of having mixed and kneaded a carbonaceous raw material and a chemical activation agent, having carried out granulation molding, facing manufacturing activated carbon by heating and calcinating to 500-700 degrees C, adding polyhydric alcohol at the time of kneading, and holding at 150 degrees C for 1 hour may become 10% or less.

[Claim 8] A manufacture method of activated carbon according to claim 7 characterized by rolling after granulation molding and before baking for about 1 to 2 hours.

[Claim 9] A manufacture method of activated carbon according to claim 7 or 8 that an addition of polyhydric alcohol is characterized by being 1 - 10 weight section to the carbonaceous raw material 100 weight section.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to activated carbon and its manufacture method. It is related with the chemical activation molding activated carbon especially cast by the granular or suitable configuration, the high intensity excellent in pair wear nature, a highly efficient chemical activation coal briquette, and its cheap manufacture method in more detail. Thus, the molding activated carbon by pair wear nature, high intensity, and highly efficient this invention fits the use as support in various gas adsorption or a catalyst production process.

[0002]

[Description of the Prior Art] Molding activated carbon is used mainly within gas and recovery / removal system of a solvent steam, or the column for liquid processing of varieties. In order to suit such a use, activated carbon must have sufficient mechanical strength which can be equal to wear by continuous duty at the adsorption capacity force and **. Generally, the reinforcement of molding activated carbon has as strong correlation as the reinforcement of the raw material. Soft carbon material of the raw material of chemical activation activated carbon, such as wood quality which the dehydrating action of a chemical can fully demonstrate, is common. Therefore, generally, mechanical reinforcement is weak and the density of the chemical activation coal briquette which uses soft carbon material as a raw material is also small. Moreover, the carbon for gas adsorption represented by removal of a gasoline steam needs to be high-density in order to demonstrate high adsorbent ability in the limited capacity space. However, if big adsorbent ability is generally given, a mechanical strength and density will fall. If gas activation mold activated carbon and chemical activation mold activated carbon compare the antinomy relation between this adsorbent ability, and reinforcement and density, its chemical activation molding activated carbon is more more serious than gas activation molding activated carbon.

[0003] Although some approaches have been made in order to solve the problem that the mechanical strength and density of chemical activation molding activated carbon are small, it excels in high intensity and abrasion resistance by high adsorbent ability at coincidence, and the chemical activation coal briquette of high density is not obtained. It set on U.S. Pat. No. 5162286 specifications, and be a MAKUDOU wall (MacDowall). It be use the carbon raw material which contain a binder component so much for natural materials, such as husks of nuts, and a kind of fruit, as a source material by which activation be carry out to a phosphoric acid, and the method of high adsorbent ability (butane working capacity: omit Following BWC) be excellent, and obtain high-density activated carbon be indicate. However, there is no publication of a mechanical strength or abrasion resistance in the above-mentioned patent specification, and the means which raises these properties is not indicated, either. It is a U.S. Pat. No. 5204310 specification (Japanese JP,2618581,B) to the MAKUDOU wall having approached from the raw material by which activation is carried out. Setting, the toll says that BWC and density increase by controlling the plasticity at the time of carrying out heating mixing of a chemical activation agent and the cellulose raw material. However, the means which does not have the publication of a mechanical strength or abrasion resistance in this patent, either, and raises a mechanical strength and abrasion

resistance is not indicated, either.

[0004] On the other hand, the technology of raising the mechanical strength and abrasion resistance of a coal briquette is Japanese JP,1893707,B and a U.S. Pat. No. 5863858 specification (JP,9-249409,A). It is indicated by the U.S. Pat. No. 5736481 specification (JP,10-203811,A) etc. These are the technology of adding and carrying out granulation molding and calcinating a binder after grinding activated carbon from wood. It is BWC13.5g/100cm³ which the thing of BWC high enough is not obtained but is a range desirable as an object for canisters in order that a binder may crush the pore of activated carbon although a mechanical strength, abrasion resistance, and density increase by this method. The above was not able to attain.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is developing activated carbon excellent in adsorbent ability (BWC13.5g/100cm³ above) desirable as an object for the steamy emission-control equipments (canister) for adsorbing a gasoline steam, and a mechanical strength and abrasion resistance, and the method of manufacturing such activated carbon cheaply in a list.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention person inquired wholeheartedly, in order to obtain industrially a product excellent in high adsorbent ability, mechanical reinforcement, and abrasion resistance by advantageous method in a manufacture method of molding activated carbon by chemical activation method in view of the above actual condition. Consequently, when carrying out heating kneading of the mixture of a nature raw material of a cellulose, and an activation nature chemical and plasticity was adjusted so that a loss on drying at the time of adding polyhydric alcohol and holding at 150 degrees C for 1 hour might become 10 or less % of the weight, it found out that moldability was improved remarkably. Although molding obtained by this method is a granulation object smooth [the surface] and precise, if this is rolled further, not only improvement in density but macropore 1 micrometers or more produced when cutting molding will be mitigated. Although an effect of improvement in density and macropore mitigation by such rolling motion is well-known, it is thought that processing of long duration was attained since a granulation object adjusted to specific plasticity as shown above did not have adhesion of grains in the case of rolling motion, and the rolling effect also became large. Thus, by calcinating an obtained molding rolling object on suitable conditions, it came to obtain activated carbon which is explained below and which has outstanding engine performance.

[0007] Namely, this invention (1) A butane working capacity is 12g/100cm³. It has the above adsorption capacity. Activated carbon whose rate of wear is 1.5% or less (2) Surface area More than 1500m² / g Activated carbon whose rate of wear is 1.5% or less (3) Average pore size 20-40A, Activated carbon whose rate of wear is 1.5% or less (4) Activated carbon given in either of above-mentioned (1) - (3) whose JIS hardness is 50-95, (5) Activated carbon given in either of above-mentioned (1) - (4) whose JIS ignition residues are 10% or less, (6) Bulk density is 0.2 - 0.5 g/cm³. The above (1) which it is above Activated carbon given in either of - (5), (7) Mix and knead a carbonaceous raw material and a chemical activation agent, and granulation molding is carried out. It faces manufacturing activated carbon by heating and calcinating to 500-700 degrees C. kneading -- the time -- polyhydric alcohol -- adding -- 150 -- degree C -- one -- an hour -- having held -- the time -- a loss on drying -- ten -- % -- less than -- becoming -- as -- adjusting -- things -- the feature -- ** -- carrying out -- the above -- (-- one --) - (-- six -) -- either -- a publication -- activated carbon -- manufacture -- a method -- (8) A manufacture method of activated carbon the above-mentioned (7) publication characterized by rolling after granulation molding and before baking for about 1 to 2 hours, (9) An addition of polyhydric alcohol consists in a manufacture method of activated carbon the above (7) characterized by being 1 - 10 weight section, or given in (8) to the carbonaceous raw material 100 weight section.

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained below at details. As for the activated carbon of this invention, a butane working capacity has 12g / 100cm³ three or more adsorption capacity. It is 12-18g/100cm³ preferably. It has the following adsorption capacity. It is 14-18g/100cm³ still more preferably. It is the following. A butane working capacity is measured by ASTM D2854 here.

[0009] BWC is 3 100cm of activated carbon. It is the index of the butane amount of adsorption of a hit, and can express also the butane amount-of-adsorption (g/100g) x bulk density per 100g of activated carbon (g/cm³). Thus, it turns out that it is necessary to make bulk density high at the same time it increases the butane amount of adsorption per weight to increase a table, then BWC. BWC is 12g/100cm³ with the activated carbon which existed conventionally since bulk density fell in connection with it even if it advances an activation reaction and makes the butane amount of adsorption per weight increase, although it is such a desirable translation that it is high. The above manifestation was difficult. This invention is maintaining bulk density, though a reaction is advanced by the method of mentioning later, and it is 14g/100cm³ at BWC. It came to obtain thing activated carbon above.

[0010] By the manufacture method of this invention, BWC is 18g/100cm³. Since the mechanical strength and the rate of wear-proof which are the important engine performance will fall together with adsorbent ability if pointed to such high adsorbent ability although what is exceeded is possible, at a canister use, it is 18g/100cm³. Considering as the following is suitable.

[0011] In the activated carbon of this invention, the rate of wear is 1.5 or less % of the weight. It is 1.0 or less % of the weight preferably. The rate of wear is measured by the paint conditioner method. The paint conditioner method is the method of indicating in the example mentioned later. Although the rate of wear is so desirable that it is low, if the reaction which makes pore is advanced, it will increase inevitably. Therefore, it is necessary to make the rate of wear low, taking BWC into consideration. Moreover, since the rate of wear is remarkably influenced by smoothing on the surface of a particle, even if the mechanical strength measured with the impact of a ball is high, the rate of wear does not become not necessarily low. For example, the rate of wear according [commercial item / usual / a mechanical strength (hardness JISK-1474)] to the paint conditioner method about in 60 to 90 is about 2 % of the weight from 30 % of the weight. On the other hand, the rate of wear of the activated carbon of this invention is lower than the minimum value of a commercial item, and is the thing of 0 or 5 or less % of the weight and the rate of low wear which did not exist conventionally.

[0012] It is suitable to carry out surface area to more than 1500m² / g in this invention. If the pore which carries out butane adsorption increases, surface area will become high and will carry out to more than 1800m² / g preferably especially more than 1500m² / g in this invention. As mentioned above, high adsorption capacity and a high mechanical strength, and the low rate of wear were antinomies conventionally. This also means that the activated carbon which was compatible in the high surface area which has high adsorption capacity, and a high mechanical strength and the low rate of wear was not able to be obtained. In this invention, average pore size is 20-40A. It is 25-35A especially preferably. The activated carbon which has the small pore size which that average pore size is in this range expresses that there is very much pore which contributes to butane adsorption, and shows butane adsorption high in this way with the above-mentioned low rate of wear does not exist conventionally. the activated carbon of this invention -- further -- JIS hardness -- 50-95 -- it is 80-92 especially preferably. When it was less than 50 and a canister is filled up, powdering poses a problem. On the other hand, if 95 is exceeded, BWC will fall. moreover, bulk density -- 0.2 - 0.5 g/cm³ -- especially -- desirable -- 0.25 - 0.35 g/cm³ it is . 0.2 g/cm³ When it was the following and a canister is filled up, powdering poses a problem, and on the other hand, it is 0.5 g/cm³. If it exceeds, BWC will fall. Although not limited, especially the manufacture method of the activated carbon of this invention explained above can carry out chemical activation of the carbonaceous raw material by the manufacture method of this invention explained below, for example, and can be acquired. Especially limitation will not be carried out if it is the carbon raw material which can carry out chemical activation as a carbonaceous raw material. For example, hard wood, softwoods and those waste, the ear of corn, coffee beans, and rice rub, and remnants, such as vegetation, such as a kind of fruit and husks of fruits, molasses, and a lignin, coal, tar, a pitch, asphalt, the petroleum residue, etc. are mentioned. Nature raw materials of a cellulose, such as wood flour which is easy to dehydrate the moisture contained in a raw material in these easily, are desirable. Especially the nature raw material of a cellulose is suitable in order to discover high adsorbent ability. From the purpose which decreases the macropore 1 micrometers or more of the raw material origin, and makes high adsorbent ability discover, and the

purpose which promotes the eburnation at the time of molding, 5mm or less has desirable mean particle diameter, and the magnitude of a raw material has 3 more preferably desirablenmm or less.

[0013] Next, especially limitation will not be carried out if there is a chemical activation agent used by this invention with the chemical which has activation activity. Therefore, the zinc chloride and calcium chloride which are generally used, caustic alkali of sodium, or a phosphoric acid is suitable by the chemical activation method, and since the physical properties of the activated carbon with which especially a zinc chloride and a phosphoric acid are obtained are excellent, it is desirable. The concentration and the amount of these chemical activation agent used are suitably chosen according to the class of chemical, the amount of a carbonaceous raw material, etc. for example, the case of a phosphoric acid -- orthophosphoric acid criteria -- 40 - 85 % of the weight -- desirable -- 50 - 75 % of the weight -- it is -- a mixing ratio with a raw material -- as for a rate, about a (phosphoric acid) / (carbonaceous raw material) = 2 / one to 1/1 are desirable at a desiccation solid pile quantitative ratio.

[0014] An above-mentioned carbonaceous raw material and an above-mentioned chemical activation agent are mixed, and impregnation of the chemical activation agent is carried out to a carbonaceous raw material by kneading this mixture. The equipment in which this kneading generally has mechanical mixing / kneading capacity, for example, a kneader, is used. 200 degrees C of temperature are 100 degrees C - 180 degrees C especially preferably from a room temperature, and 1.5 hours - 4 hours of time amount are [the conditions of kneading] preferably good for 10 minutes to 8 hours. The above is called initial kneading for convenience' sake. The purpose of this initial kneading is kneading a carbonaceous raw material and a chemical activation agent, advances impregnation of initial carbonization and a chemical, dehydrating the water of crystallization in a raw material, and is to create the activation parent suitable for activation by baking. However, the plasticity which was suitable for the granulation in this process will be lost. Then, polyhydric alcohol is added, and heating kneading is continued until it becomes suitable plasticity, in order to discover the plasticity suitable for the granulation of degree production process. This kneading will be called telophase kneading. 200 degrees C of temperature are 100 degrees C - 180 degrees C preferably from a room temperature, and, as for time amount, for 5 minutes to 15 minutes is [the conditions of this telophase kneading] preferably good less than for 30 minutes. The acid carbide obtained by such kneading is usually dry fine particles.

[0015] this invention -- if it is, it adds by telophase kneading, specific additive, i.e., polyhydric alcohol, and let it be requirements to control to specific plasticity (for the loss on drying at the time of holding at 150 degrees C for 1 hour to be 10 or less % of the weight). As polyhydric alcohol which can be used, it is the alcohol more than divalent, for example, glycerol, a PENTA ERIS toll, a PINAKO roll, and 1 and 4. Butanediol, 2-hydroxymethyl - 1 Four - Buta Diol, butanediol, a polyethylene glycol, a polybutylene glycol, a polypropylene glycol, a green serine, etc. are mentioned. It conflicts especially in a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a glycerol, and a reason glycerol is [among these] desirable.

[0016] The amount of the polyhydric alcohol used is 3 - 10 % of the weight preferably one to 30% of the weight to a desiccation solid at a mixed rate with a carbonaceous raw material. If too not much few, the wear-proof effect of the activated carbon obtained will not fully be demonstrated, but the grains which are will adhere, and a bad influence will be done at a granulation production process or an activation (baking) production process. Although the cause by which improvement in the abrasion resistance which is one of the effects of this invention is attained by addition of these polyhydric alcohol is not yet clear, since the surface of the activated carbon obtained becomes very smooth for a certain reason, it is thought that it is the thing excellent in abrasion resistance which is hard to powder.

[0017] Then, it explains "it adjusting so that the loss on drying at the time of holding at 150 degrees C for 1 hour may become 10 or less % of the weight". [of the remaining requirements for this invention] Wholeheartedly, this invention person found out that the reinforcement of activated carbon and the adsorbent ability per capacity which will be obtained if the amount of components which volatilizes at 150 degrees C is adjusted to the optimal amount improved, when making an activator and a carbonaceous raw material live together in a chemical activation method as a result of examination. This effect becomes remarkable especially, when making it into molding activated carbon by the molding

granulation. When the amount of the component which volatilizes at 150 degrees C exceeds 10 % of the weight, in order for the component which volatilizes at 150 degrees C by the baking production process to fly, to produce pore, and not to contribute to an activation reaction but to check association of the activator-ed within a particle, the reinforcement and bulk density of a product fall. The amount of adsorption per capacity also falls in connection with bulk density falling. Therefore, it is required to perform heating kneading so that it may become 10 or less % of the weight about a 150-degree C loss on drying. On the other hand, when 150-degree C volatile matter is less than 1%, it may become difficult for moldability to fall and to obtain a granulation object. And 10 or less % of the weight more than per % of the weight, when the loss on drying was carried out to 8 or less % of the weight 1% of the weight or more especially more preferably, the rolling time amount after carrying out granulation molding could be extended, and this invention persons found out that the effect that the macropore 1 micrometers or more produced by cutting at the time of improvement in bulk density and a granulation decreases became still larger.

[0018] In addition, a binder etc. can also be added besides a carbonaceous raw material and a chemical activation agent if needed. As a binder, a well-known thing called inorganic system binders, such as organic system binders, such as ligninsulfonic acid sodium and resin, a bentonite, and a pitch, can be used conventionally.

[0019] Especially the equipment used for molding is not limited, but a knockout briquetting machine or its press briquetting machine is usually common. For example, after cooling the method of casting while warming at 50 degrees C - 100 degrees C, or acid carbide to ordinary temperature, the method of casting by ordinary temperature etc. is used. Since it is not necessary to heat, especially this invention is enough if it carries out in ordinary temperature. By cylindrical [of 0.5-10mmphi degree], and press molding, after molding, the configuration of the molding obtained is crushed and turns into an about 0.5-10mm letter of crushing by knockout molding.

[0020] As for the granulation object obtained by carrying out granulation molding, it is desirable to make it roll in order to decrease the macropore 1 micrometers or more which bulk density was raised and was produced by cutting at the time of a granulation. Rolling actuation is a trommel or equipment which can perform rolling motion of the same kind, and its less than 2 hours are preferably good at 100 degrees C from ordinary temperature for 1 hour or more for less than 2 hours more than per minute. 2 hours or more do not have the effect of time amount extension.

[0021] The above-mentioned granulation object is calcinated and it considers as activated carbon. Generally the baking method is performed by carrying out temperature up heating to 500-700 degrees C of maximum temperatures. A continuous furnace, rotary kiln, etc. can control a gas ambient atmosphere, and the equipment which can heat-treat can be used. However, in order to raise the adsorbent ability of activated carbon, it is desirable to take the two-step heating method of a publication to JP,6-127912,A.

[0022] After baking, after removing the chemical used for activation by carrying out suspension washing of the baking object with warm water with a conventional method, it dries. Suspension washing is ordinary temperature -100 degree C, and after carrying out suspension of the baking object to water and leaving it for 20 - 40 minutes preferably for [5 minutes -] 12 minutes, filtration separation of it is carried out. It is repeated until it becomes impossible for an activation chemical to detect this actuation from filtrate. Moreover, it is common to perform preferably 500 degrees C or less of desiccation at 100-150 degrees C.

[0023] (Example) The example of this invention is explained hereafter. In addition, the measured value indicated in the example is measured by the following methods. A butane working capacity (BWC) and bulk density are ASTM. D It is measured according to the method of 2854. Hardness and the ignition residue are measured according to the method of Japanese Industrial Standards (JIS) K-1474. Average pore size is computed by $\frac{V_{total} - V_{filled}}{A}$ (ing) surface area with pore volume. Measurement of surface area is calculated based on the constant-temperature-line data of a nitrogen adsorbent with the relative pressure of the range of 0.05-0.15 with the Brunauer Emmitt teller (Brunauer-Emmett-Teller, BET) model of physical adsorption which used nitrogen as an adsorbent. measurement of pore volume -- the product "soap TOMATCHIKU 1800" made from cull ROERUBA -- using -- about 77 -- the adsorption isotherm

data measured to nitrogen by K -- Cranston Inn Cree (Cranston-Inkley) -- it analyzes by law and is aimed at the pore volume of 300A or less. The rate of wear was expressed with the rate of wear by the paint conditioner examining method shown below. This measuring method is as follows.

[0024] (Rate of wear by the paint conditioner test method)

- (1) Reduce a sample and remove the fines which pass 0.25mm mesh.
- (2) Isolate 60ml of this sample preparatively using a micro feeder with 1ml speed of supply for /.
- (3) Dry this at 150 degrees C for 3 hours, and cool radiationally and weigh precisely in a desiccator. (Ag)

(4) Pay a dried sample to a 140ml mayonnaise bottle (it consists of hard glass with the bore of 44mm, a height [of 95mm], and a thickness of 3mm, and has a metal lid), fix a bottle to a paint shaker type measuring device (paint conditioner by the red devil company (U.S.) "5410-X3 mold"), and add vibration to an average of 40Hz and 10 million times up down one by acceleration 3G.

[0025] (5) Pay a sample on a 0.25mm screen from a mayonnaise bottle.

- (6) Carry out suction removal of the fines for 1 minute with a vacuum cleaner from on a screen.
- (7) Dry 150 degrees C of plus sieves for 3 hours, and cool radiationally and weigh precisely in a desiccator. (Bg)

(8) powdering from the above data -- calculate a rate.

powdering -- rate (%) = $100 \times (A-B)/A$ [0026] (Example 1) 2.0kg of phosphoric-acid aqueous solutions of concentration was kneaded at 140 degrees C 85% of the weight using the batch type kneader with 1.0kg of saw dust desiccation articles 2.0mm or less. Next, glycerol 50g was added as 150g of ligninsulfonic acid sodium aqueous solutions, and an additive, and it kneaded for 15 minutes at 140 degrees C. The loss on drying at the time of holding this kneading object at 150 degrees C for 1 hour (%) is shown in a table -1. This kneading object was extruded and corned by the disk pelleter which has the dice of a pellet with a diameter [phi] of 2.5mm, and the pellet with a length of about 3-5mm was obtained. The trommel performed rolling motion for this pellet for 2 hours. In having carried out aeration of the mixed gas of nitrogen and air, and calcinating with the rotary kiln of an outside heat type, the temperature up of the pellet was carried out by part for 12-degree-C/from 100 degrees C to 250 degrees C at 0% of oxygen densities after rolling. Then, the oxygen density was made into 21% and the temperature up was carried out by part for 12-degree-C/from 250 degrees C to 350 degrees C. Then, the oxygen density was made 4% and the temperature up was carried out by part for 12-degree-C/from 350 degrees C to 550 degrees C. It cooled, immediately after amounting to 550 degrees C. this burned product -- a law -- hot water rinsing was carried out according to the method, and it dried, after removing a phosphoric acid. The physical properties of the obtained activated carbon were shown in (a table -1).

[0027] (Example 2) Except rolling time amount being shown in a table -1, activated carbon was manufactured on the same conditions as an example 1. The physical properties of the obtained activated carbon were shown in (a table -1).

[0028] (Example 3) Except kneading temperature and rolling time amount being shown in a table -1, activated carbon was manufactured on the same conditions as an example 1. The physical properties of the obtained activated carbon were shown in (a table -1).

[0029] (Example 1 of a comparison) Except not adding an additive, activated carbon was manufactured on the same conditions as an example 1. The physical properties of this final product were shown in (a table -1).

[0030] (Examples 2 and 3 of a comparison) Except that kneading temperature differed from mixing time, it manufactured on the same conditions as an example 1. The physical properties of this final product were shown in (a table -1).

[0031]

[A table 1]

表 - 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
混練温度 (℃)	140	140	150	140	140	25
混練時間 (分)	120	120	120	120	60	1440
添加剤	グリセリン	グリセリン	グリセリン	なし	グリセリン	グリセリン
150℃乾燥減量(%)	6.4	6.4	3.0	6.4	20.4	36.8
転動時間 (分)	60	120	120	60	60	60
BWC (g/dl)	15	15.2	15.4	13.4	10.1	9.5
嵩密度 (g/cm ³)	0.28	0.3	0.32	0.25	0.2	0.18
JIS硬さ	80	88	91	60	40	20
磨耗率 (%)	0.4	0.3	0.2	12	30	35
平均細孔径 (Å)	25	25	26	28	30	29
JIS焼熱残分 (%)	4.3	4.1	4.8	4	3.9	4.7
表面積 (m ² /g)	2200	2300	2400	1850	1600	1600

[0032] The rate of wear of BWC is [example / which does not add polyhydric alcohol at the time of kneading / of a comparison / 1 / example] highly low. In the example 2 of a comparison and the example 3 of a comparison in which the 150-degree C loss on drying is over 10 % of the weight, the rate of wear of BWC is highly low. Thus, by adding polyhydric alcohol by this invention at the time of kneading, and adjusting so that the loss on drying at the time of holding at 150 degrees C for 1 hour may become 10 or less % of the weight shows that the activated carbon which combines high BWC and the low rate of wear can be obtained.

[0033]

[Effect of the Invention] The activated carbon which was excellent in adsorbent ability (BWC13.5g/100cm³ above) desirable as an object for the steamy emission-control equipments (canister) for adsorbing a gasoline steam, and a mechanical strength and abrasion resistance with this invention can be manufactured cheaply.

[Translation done.]